

PCT / IB 99 / 01266
21.07.99

U9/674994

REC'D 23 JUL 1999

WIPO PCT

B 0302171

THE UNITED STATES OF AMERICA

~~TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:~~

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

May 26, 1999

IB99/1266

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/085,334

FILING DATE: May 13, 1998

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)




By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

P. Swain
P. SWAIN
Certifying Officer

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(b)(2).

66793 U.S. PTO		Docket Number	0698.073/Prov.	Type a plus sign (+) inside this box →	+
		INVENTOR(s)/APPLICANT(S)			
05/13/98 Last Name		First Name	Middle Initial	Residence (City and Either State or Foreign Country)	
ALPEROVICH LEVICH ZUHL MAKIEVSKAYA		MARK EUGENE IRENE SVETLANA		ASHDOD, ISRAEL TEL AVIV, ISRAEL ASHDOD, ISRAEL ASHDOD, ISRAEL	
TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)					
ORGANIC DYE-IN-POLYMER (DIP) MEDIUM FOR WRITE-ONCE-READ-MANY (WORM) OPTICAL DISCS WITH FLUORESCENT READING					
CORRESPONDENCE ADDRESS: BLANK, ROME, COMISKY & MCCAULEY, LLP WIGMAN, COHEN, LEITNER & MYERS IP GROUP 900 17 TH STREET, N.W., SUITE 1000					
STATE	Washington, D.C.	ZIP CODE	20006	COUNTRY	USA
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)					
<input checked="" type="checkbox"/>	Specification	Number of Pages	<u>11</u>	<input type="checkbox"/>	Small Entity Statement
<input type="checkbox"/>	Drawing(s)	Number of Sheets	<u> </u>	<input type="checkbox"/>	Other (specify): <u> </u>
<input checked="" type="checkbox"/>	Claim(s)	Number of Pages	<u>3</u>		
METHOD OF PAYMENT (check one)					
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees				Provisional Filing Fee Amount(s)	\$150.00
<input type="checkbox"/> The Commissioner is hereby authorized to charge any additional filing fees or credit any overpayments to Deposit Account Number: 23-2185.					

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☐ No.
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____

Respectfully submitted,

SIGNATURE

TYPED or PRINTED NAME Herbert Cohen

BLANK ROME COMISKY & MCCAULEY, LLP
WIGMAN, COHEN, LEITNER & MYERS IP GROUP
900 17th Street, N.W., Suite 1000
Washington, D.C. 20006
(202) 463-7700 - Phone

Date 5 / 13 / 98
REGISTRATION NO. 25,109
(if appropriate)

☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto.

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

US PROVISIONAL PATENT

ORGANIC DYE-IN-POLYMER (DIP) MEDIUM FOR WRITE-ONCE-READ-MANY
(WORM) OPTICAL DISKS WITH FLUORESCENT READING

Field of the Invention

Настоящее изобретение относится к области материалов для производства оптических запоминающих дисков типа WORM с флуоресцентным считыванием, обеспечивающих высокую ёмкость оптической памяти, включая системы для трехмерной оптической памяти.

Background of the Invention.

В последнее время значительное внимание привлекают оптические запоминающие устройства типа WORM, на которых информация может быть записана в форме, допускающей её считывание сразу после записи. Эта особенность - запись информации в реальном масштабе времени - важна для использования оптической записи в различных устройствах памяти, в частности и главным образом, для компьютерных систем. Для данной сферы применения требование тиражируемости информации не является столь актуальным.

В основу всех представляющих практический интерес оптических WORM материалов положен принцип фототермической записи. Запись информации на таких материалах производится при сканировании записываемого слоя фокусированным лазерным лучом. Энергия лазерного луча поглощается активной средой слоя и превращается в термическую энергию, вызывающую её физико-химические изменения, которые при считывании можно зарегистрировать оптически.

В принципе возможно использование и фотонных эффектов, т. е. детектируемых оптическими методами изменений состояния материала, вызванных прямым взаимодействием фотонов с этим материалом. Предпринимаются попытки применения для фотонной записи на WORM дисках фотохромных, дихроичных и других материалов. Однако до настоящего времени WORM диски с использованием какого-либо фотонного механизма записи практического применения не нашли. Вероятно, это объясняется тем, что фотонная запись в отличие от фототермической при использовании одного и того же лазера (но с разной мощностью импульса) для записи и считывания не носит порогового

60065334-051390

характера, и поэтому не обеспечивается необходимая стабильность свойств материала при многократном считывании

В соответствии с механизмами термически индуцированных эффектов фототермическую запись на оптических WORM материалах, пригодных для практического применения, можно разделить на два типа:

1. Аблятивная, характеризующаяся тем, что при плавлении, испарении или химических превращениях тонкого активного слоя в нём происходят геометрические изменения, которые можно зарегистрировать оптически и
2. С использованием фазовых переходов, при которых геометрического изменения активного слоя не происходит, но изменяются его оптические константы, что приводит к появлению оптического контраста, который для материалов этого типа обычно бывает невысок.

Среди различных типов материалов для аблятивной записи значительное внимание привлекают оптические WORM диски, в которых в качестве записывающей среды используются тонкие (10-100 нм) слои органических красителей как без связующего, так и с полимерным связующим (dye-in-polymer). Слои органических красителей обладают рядом существенных преимуществ по сравнению, например, с металлическими и полуметаллическими слоями, используемыми в WORM дисках с аблятивной записью. К этим преимуществам относятся следующие:

- Красители могут иметь более сильное селективное поглощение на длине волны записывающего лазера.
- Слои красителей более чувствительны к лазерному излучению из-за их малой теплопроводности и низкой температуры плавления или разложения. В связи с этим на них обеспечивается более высокая плотность записи.
- Слои красителей обладают более высокой стабильностью при повышенной влажности.
- В материалах на основе слоёв красителей достигается большее значение отношения сигнал-шум, так как собственный шум аморфных слоёв практически отсутствует.
- Слои изготавливаются простым и дешёвым методом нанесения покрытий на центрифуге, а не вакуумным напылением, которое применяется при изготовлении WORM дисков с металлическими и полуметаллическими слоями

Ёмкость выпускаемых в настоящее время оптических WORM дисков на основе органических красителей достигает 3.5 GB.

Для WORM дисков с одним записывающим слоем указанная ёмкость оптической памяти, по-видимому, является предельной во всяком случае при использовании диодного лазера с длиной волны излучения 780-830 нм.

Дальнейшее увеличение ёмкости WORM дисков возможно при использовании носителей трёхмерной оптической памяти, в которых производится многослойная запись информации и флуоресцентное считывание [A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis, Opt. Comm., v. 136, pp. 1-6 (1997); B. Glushko, US Provisional Patent Application, May 8, 1997, N 25457.].

Способ флуоресцентного считывания обладает рядом преимуществ перед считыванием, основанном на изменении коэффициента отражения, даже в однослойном варианте.

Одним из преимуществ этого способа является то, что требования к допускам по размерам записанного пятна понижены по сравнению с существующими WORM дисками. Например, изменение размеров пятна на 100 нм не затрудняет считывание с флуоресцентного диска, в то время как при этом полностью исчезает сигнал с отражающего диска.

Другое преимущество это нечувствительность флуоресцентного диска к изменениям наклона его плоскости до 1 град., что является совершенно недопустимым для отражающего диска.

Но основное преимущество флуоресцентного способа считывания состоит в том, что он в наибольшей степени пригоден для носителей трёхмерной оптической памяти в виде многослойного диска.

Применение в подобных материалах слоёв органических красителей с аблятивной записью не представляется возможным по следующим причинам:

- Считывание информации на них осуществляется лазерным лучом по изменению коэффициента отражения в местах, подвергнутых радиации. В многослойной системе такой способ считывания приводит к резкому снижению качества воспроизведения информации и при числе активных слоёв более четырёх вообще оказывается неприемлемым.
- Изменение под действием тепла геометрической структуры слоя при записи: выжигание отверстий, формирование пузырьков, изменение текстуры поверхности и пр. так же непригодно для многослойного материала, поскольку вызывает рассеивание считывающего луча и в связи с этим резкое ухудшение условий детектирования.
- Из существующих WORM дисков концентрация красителя в записывающем слое обычно бывает предельно высокой (до 99%). При такой концентрации флуоресценция красителей, как правило, не наблюдается в виду концентрационного тушения.

В тонких слоях красителей (10-100 нм) существующих WORM дисков локальный нагрев среды при записи достигает 700°C. При такой высокой температуре очень трудно избежать изменения геометрической структуры слоя. Увеличение толщины записывающего слоя до 200 нм и более за счёт полимерного связующего при сохранении поверхностной концентрации красителя на том же уровне вызывает понижение температуры локального нагрева среды и позволяет предотвратить деформацию слоя. Это обеспечивает также появление и рост флуоресценции красителя в связи с понижением эффекта концентрационного тушения. Однако при этом при прочих равных условиях чувствительность слоя к лазерному излучению резко понижается, что приводит к падению скорости и плотности записи.

Таким образом, известные типы материалов, используемые в однослойных оптических WORM дисках со считыванием, основанном на изменении

коэффициента отражения, и методы фототермической записи на них информации не могут быть применены для многослойных оптических WORM дисков с флуоресцентным считыванием информации. Относительно толстые (200 нм и более) DIP слои, содержащие флуоресцирующие красители, также мало пригодны для указанных многослойных материалов без использования специальных способов и добавок, обеспечивающих повышение скорости и плотности записи.

Summary of the Invention.

Принимая во внимание вышележащее, целью настоящего изобретения является получение a high sensitive organic dye-in-polymer (DIP) medium for write-once-read-many (WORM) optical discs with fluorescent reading, обеспечивающую высокую скорость и плотность фототермической записи.

Другой целью настоящего изобретения является получение DIP среды, обладающей высокой чувствительностью к записываемому лазерному излучению видимого и инфракрасного диапазона.

Дальнейшей целью настоящего изобретения является получение DIP среды как для однослойных, так и для многослойных материалов с высокой емкостью оптической памяти и высоким отношением сигнал/шум.

В соответствии с целью настоящего изобретения вышеуказанная DIP среда включает в себя флуоресцирующий краситель, способный поглощать записываемое лазерное излучение и трансформировать поглощенную световую энергию в тепло, и соединение, выбранное из веществ, способных генерировать свободные радикалы в результате разложения под действием тепла, выделяющегося при абсорбции лазерного излучения флуоресцирующим красителем.

В соответствии с другой целью настоящего изобретения вышеуказанная DIP среда включает в себя флуоресцирующий краситель и нефлуоресцирующий краситель, способный поглощать записываемое лазерное излучение и трансформировать поглощенную световую энергию в тепло, и соединение, выбранное из веществ, способных генерировать свободные радикалы в результате разложения под действием тепла, выделяющегося при абсорбции лазерного излучения нефлуоресцирующим красителем.

В соответствии с дальнейшей целью настоящего изобретения вышеуказанные свободные радикалы вызывают обесцвечивание или изменение спектральной области поглощения флуоресцирующего и/или нефлуоресцирующего красителя, и таким образом производится запись информации.

В том случае, когда запись информации осуществляется посредством обесцвечивания или изменения окраски флуоресцирующего и нефлуоресцирующего красителей, спектральные области поглощения и флуоресценции первого красителя могут перекрываться с областью поглощения второго красителя лишь в небольшой степени. При этом до записи слой флуоресцирует. После записи в тех местах, где подействовал свет лазера флуоресценция отсутствует, а фон флуоресцирует.

В том случае, когда запись информации осуществляется посредством обесцвечивания или изменения окраски только нефлуоресцирующего красителя, спектральная область поглощения последнего должна перекрываться со спектральной областью поглощения и/или флуоресценции флуоресцирующего красителя. При этом до записи слой не флуоресцирует. После записи в тех местах, где действовал свет лазера возникает флуоресценция, а фон не флуоресцирует.

Detailed Description of the Preferred Embodiments.

Далее приводится подробное описание наиболее предпочтительных вариантов осуществления целей настоящего изобретения.

Прежде всего будет рассмотрен вариант, в котором на субстрат, представляющий собой прозрачный диск, изготовленный из стекла, полиметилметакрилата, поликарбоната или полиэтилентерефталата, нанесён записывающий слой, состоящий по крайней мере из флуоресцирующего красителя, способного поглощать записывающее излучение лазера, соединения, способного генерировать свободные радикалы в результате разложения под действием тепла, выделяющегося при абсорбции лазерного излучения флуоресцирующим красителем, и пленкообразующего полимера, обладающего высокой прозрачностью, низкой теплопроводностью и обеспечивающего необходимый квантовый выход флуоресценции красителя.

Кроме того, записывающий слой может содержать соединения, ускоряющие или подавляющие фототермическое обесцвечивание красителя, пластификаторы, поверхностно-активные вещества, органические восстановители, препятствующие дезактивации свободных радикалов кислородом и пр.

Толщина записывающего слоя составляет 100-1000нм, предпочтительно - 200-500нм.

Флуоресцирующий краситель, имеющий максимум поглощения вблизи длины волны излучения записывающего лазера, выбирается из соединений, относящихся к xanthene dyes of the eosine and rhodamine groups, acridine, oxazine, azine, perylene, violanthrone, cyanine, phthalocyanine dyes, indigoide colors and porphyrins.

Содержание флуоресцирующего красителя в слое составляет 0,1-10%.

Соединение, генерирующее свободные радикалы в результате разложения под действием тепла, выделяющегося при абсорбции лазерного излучения флуоресцирующим красителем, должно выбираться с учётом соответствующей температуры и скорости его разложения. Примеры таких соединений, генерирующих свободные радикалы, включают azo and diazo compounds such as azo-bisisobutyronitrile, p-bromobenzene diazohydroxide, triphenylmethylazobenzene and diazobenzoyl, nitrosoacetanilide and its derivatives; peroxides such as benzoyl peroxide and its derivatives, tert-dibutyl peroxide etc.

Содержание в записывающем слое соединений, генерирующих свободные радикалы, составляет 0,01-20%.

Образующиеся при термическом распаде вышеуказанных соединений свободные радикалы являются чрезвычайно реакционноспособными частицами,

вступающими в разнообразные реакции с органическими веществами. Одна из типичных реакций свободных радикалов - присоединение к двойным связям, протекающее по цепному механизму. На этой реакции в значительной мере основано обесцвечивание ими органических красителей. В результате присоединения свободных радикалов к двойным связям цепи сопряжения красителей и последующих превращений происходит деструкция молекул красителей, приводящая к исчезновению или изменению окраски.

Плёнкообразующий полимер может быть выбран из широкого диапазона смол.

Примеры таких смол включают cellulose esters such as nitrocellulose, cellulose acetate, cellulose acetate butyrate; cellulose ethers such as methyl cellulose, ethyl cellulose, butyl cellulose; vinylic resins such as polyvinyl acetate, polyvinyl butyral, polyvinyl acetal, polyvinyl alcohol and polyvinyl pyrrolidone; acrylic resins such as polymethylmethacrylate, polybutyl acrylate, polymethacrylic acid, polyacryl amid and polyacrylonitrile.

Плёнкообразующие свойства используемых смол и пластичность записывающего слоя могут быть улучшены при добавлении к смолам подходящего пластификатора, such as dibutyl phthalate, dioctyl phthalate or tricresyl phosphate. В качестве веществ, понижающих температуру разложения соединений, генерирующих свободные радикалы, и в связи с этим ускоряющих процесс обесцвечивания красителей, могут применяться zinc, lead, or cadmium salts of the higher aliphatic acids and also urea and ethanolamine.

Для замедления разложения соединений, генерирующих свободные радикалы, могут применяться hydroquinone, aliphatic and heterocyclic amines, sulfur containing compounds such as thiols, sulfides, disulfides, and isothiocyanates.

Восстанавливающие амины могут также быть добавлены для предотвращения дезактивации свободных радикалов кислородом. Примеры таких соединений включают n-butylamine, dimethylaminoethyl methacrylate, diethyl-n-butylphosphine, and isoamyl 4-dimethylaminobenzoate.

В настоящем изобретении для формирования записывающего слоя вышеуказанные ингредиенты растворяются в органическом растворителе или вводятся в него в виде микрокапсул размером не более 0,2 мкм, приготовленных известными методами, и затем полученная композиция наносится на поверхность субстрата методом spin coating, roller coating, or dip coating.

Органический растворитель обычно выбирается from alcohols, ketones, amides, sulfoxides, ethers, esters, halogenated aliphatic hydrocarbons or aromatic solvents.

Examples of such solvents include methanol, ethanol, iso-propanol, iso-butanol, tetrafluoro-ethanol, diacetone alcohol, methyl cellosolve, ethyl cellosolve, acetone, methylethylketone, cyclohexanone, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, dimethylsulfoxide, tetrahydrofurane, dioxane, ethyl acetate, chloroform, methylene chloride, dichloroethane, toluene, xylene or their mixtures.

Другой вариант осуществления целей настоящего изобретения отличается от предыдущего тем, что в состав записывающего слоя дополнительно вводится нефлуоресцирующий краситель, спектральная область поглощения которого лишь в небольшой степени перекрывается со спектральной областью поглощения и

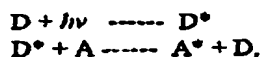
60065374.05.13.98

флуоресценции флуоресцирующего красителя, а максимум поглощения расположен вблизи длины волны излучения записывающего лазера. В исходном состоянии до записи слой флуоресцирует. В процессе записи нефлуоресцирующий краситель поглощает излучение лазера и трансформирует поглощенную световую энергию в тепло, под действием которого генерируются свободные радикалы, вызывающие обесцвечивание флуоресцирующего красителя.

(Нефлуоресцирующий краситель при этом также может обесцвечиваться, но это не оказывает влияния на эксплуатационные свойства материала.) После записи в тех местах, где подействовал свет лазера, флуоресценция отсутствует, а фон флуоресцирует. Преимуществом этого варианта по сравнению с предыдущим является то, что нефлуоресцирующий краситель более эффективно трансформирует световую энергию в тепло, чем флуоресцирующий, однако в этом случае приходится использовать лазеры с разной длиной волны излучения для записи и считывания.

Другой вариант осуществления целей настоящего изобретения отличается от первого тем, что в состав записывающего слоя дополнительно вводится нефлуоресцирующий краситель, спектральная область поглощения которого перекрывается со спектральной областью поглощения и/или флуоресценции флуоресцирующего красителя. Концентрация нефлуоресцирующего красителя подбирается таким образом, чтобы в исходном состоянии до записи слой не флуоресцировал. Отсутствие флуоресценции в том случае, когда спектральная область поглощения нефлуоресцирующего красителя перекрывается со спектральной областью поглощения флуоресцирующего красителя, обеспечивается тем, что оптическая плотность поглощения первого красителя значительно выше, чем второго.

В случае, когда спектральная область поглощения нефлуоресцирующего красителя перекрывается со спектральной областью флуоресценции флуоресцирующего красителя, отсутствие флуоресценции обеспечивается безызлучательным межмолекулярным переносом электронной энергии возбуждения от второго красителя D^* к первому A по Фёрстеровскому резонансному механизму. Процесс переноса можно схематически представить уравнениями



где звездочкой обозначено электроинно-возбужденное состояние.

В процессе записи флуоресцирующий и нефлуоресцирующий красители поглощают излучение лазера и трансформируют поглощенную световую энергию в тепло, под действием которого генерируются свободные радикалы, вызывающие обесцвечивание нефлуоресцирующего красителя. После записи в тех местах, где подействовал свет лазера, возникает флуоресценция. В этом случае используется один и тот же лазер (но с разной мощностью импульса) для записи и считывания.

В настоящем изобретении для получения оптического диска с одним записывающим слоем последний либо непосредственно наносится на субстрат,

либо между субстратом и записывающим слоем наносится промежуточный слой для того, чтобы улучшить адгезию и механическую прочность и понизить потери тепла за счёт распространения его на субстрат. Кроме того, использование промежуточного слоя может позволить применять в композиции записывающего слоя растворители, агрессивные по отношению к субстрату. Кроме того записывающий слой может состоять из двух полимерных полуслоев, один из которых содержит красители, а другой соединения, генерирующее свободные радикалы, причём последний может располагаться выше или ниже полуслоя с красителями.

На записывающий слой может наноситься защитный слой, либо к записывающему слою может приклеиваться другой субстрат для того, чтобы защитить его от воздействия внешней среды и тем самым улучшить сохраняемость.

В настоящем изобретении для получения многослойного диска, предназначенного для трёхмерной оптической памяти с флуоресцентным считыванием, вышеуказанные однослойные диски последовательно приклеиваются один к другому таким образом, чтобы активные записывающие слои чередовались с неактивными разделительными слоями, образованными субстратом.

Для формирования многослойного оптического диска используют клеи, обеспечивающие хорошую адгезию склеиваемых поверхностей и отсутствие усадки, не оказывающие отрицательного влияния на свойства записывающих слоёв, не снижающих уровня отношения сигнал/шум, прозрачные для длин волн лазерного излучения и света флуоресценции. Примеры таких клеев включают оптические клеи, отверждаемые УФ светом, марок 3-92, UV-71, UV-69, UV-74, J-91, VTC-2, SK-9 (Catalog of «Summers Laboratories»).

Запись информации на многослойном диске производится путём последовательного сканирования каждого записывающего слоя фокусированным лазерным лучом. Таким же образом осуществляется считывание записанной информации.

Example 1.

Для получения композиции записывающего слоя приготавливался methylene chloride solution, containing as film forming resin - 1% polymethylmethacrylate (PMMA), as fluorescent dye - 0.013% Oxazine 725 Perchlorate with $\lambda_{max. abs.} = 645nm$ and $\lambda_{max. fluor.} = 680nm$ (Exciton, Inc.), and as compound generating free radicals - 0.03% benzoyl peroxide. Раствор композиции фильтровался, наносился на стеклянный диск и высушивался для образования записывающего слоя толщиной 500 нм.

Example 2

Для получения композиции записывающего слоя приготавливался methylene chloride solution, containing as film forming resin - 1% polymethylmethacrylate (PMMA), as fluorescent dye - 0.01% H1DC Iodide with $\lambda_{max. abs.} = 641nm$ and $\lambda_{max. fluor.} = 680nm$

(Exciton, Inc.) and 0.003% benzoyl peroxide. Раствор композиции фильтровался, наносился на стеклянный диск и высушивался для образования записывающего слоя толщиной 500 нм.

Example 3

Для получения композиции записывающего слоя приготавливался methylene chloride solution, containing 1% polymethylmethacrylate (PMMA), 0.009% HITC Iodide with $\lambda_{\text{max. abs.}} = 751 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{max. fluor.}} = 790 \text{ nm}$. (Exciton, Inc.) and 0.002% benzoyl peroxide. Раствор композиции фильтровался, наносился на стеклянный диск и высушивался для образования записывающего слоя толщиной 500 нм.

Example 4

Для получения композиции записывающего слоя polyvinylacetate (1%), Oxazine 725 Perchlorate (Exciton, Inc.) (0.013%), plasticizer - dioctyl phthalate (0.2%) and benzoyl peroxide (0.03%) were dissolved in a mixture of ethanol, ethyl cellosolve, iso-propanol, iso-butanol (4:2:1:1). Раствор композиции фильтровался, наносился на поликарбонатный диск и высушивался для образования записывающего слоя толщиной 500 нм.

Example 5

Для получения композиции записывающего слоя polyvinylacetate (1%), HITC Iodide (Exciton, Inc.) (0.01%), dioctyl phthalate (0.2%) and benzoyl peroxide (0.003%) were dissolved in a mixture of ethanol, ethyl cellosolve, iso-propanol, iso-butanol (4:2:1:1). Раствор композиции фильтровался, наносился на поликарбонатный диск и высушивался для образования записывающего слоя толщиной 500 нм.

Example 6

Для получения композиции записывающего слоя polyvinylacetate (1%), HITC Iodide (Exciton, Inc.) (0.009%), dioctyl phthalate (0.2%) and benzoyl peroxide (0.002%) were dissolved in a mixture of ethanol, ethyl cellosolve, iso-propanol, iso-butanol (4:2:1:1). Раствор композиции фильтровался, наносился на поликарбонатный диск и высушивался для образования записывающего слоя толщиной 500 нм.

Example 7

То же, что в примерах 1-6, только benzoyl peroxide не растворялся в композиции для нанесения записывающего слоя, а вводился в неё в виде микрокапсул со средним диаметром 0.1 мкм.

Example 8

То же, что в примерах 1,2,4,5, только записывающий слой наносился двумя полуслоями. При этом нижний полуслой, толщиной 250 нм, содержал флуоресцирующий краситель, а верхний полуслой, толщиной 250 нм, содержал benzoyl peroxide - вещество генерирующее свободные радикалы при повышенной температуре. Остальные вышеуказанные добавки распределялись между полуслоями поровну.

Example 9

То же, что в примерах 1,2,4,5, только записывающий слой наносился двумя полуслоями. При этом нижний полуслой, толщиной 250 нм, содержал benzoyl peroxide - вещество генерирующее свободные радикалы при повышенной температуре, а верхний полуслой, толщиной 250 нм, содержал флуоресцирующий краситель. Остальные вышеуказанные добавки распределялись между полуслоями поровну.

Example 10

То же, что в примерах 8 и 9, только в полуслой, содержащий вещество, генерирующее свободные радикалы при повышенной температуре, дополнительно вводился нефлуоресцирующий краситель - Tetra-phenyl nickel dithiolenе ($\lambda_{\text{max. abs.}} = 860 \text{ nm}$). В этом случае запись производилась диодным лазером с длиной волны излучения 830 нм, а считывание - лазером с длиной волны 650 нм.

Example 11

То же, что в примерах 1,2,4,5,7-9, только в записывающие слои и полуслои, содержащие флуоресцирующие красители с максимумом поглощения, лежащим вблизи длины волны излучения лазера 650 нм, дополнительно вводился краситель - 1,1',3,3',3',3'-hexamethyl-4,5,4',5'-dibenzo-indodicarbocyanine iodide with $\lambda_{\text{max. abs.}} = 685 \text{ nm}$. В этом случае запись и считывание производились одним лазером с длиной волны 650 нм.

Example 12

То же, что в примерах 1-11, только в записывающие слои и полуслои instead benzoyl peroxide, azo-bisisobutyronitrile was introduced.

Example 13

Для получения многослойного оптического диска типа WORM 10 однослойных дисков, полученных по одному из примеров 1-12, последовательно приклеивались один к другому таким образом, чтобы активные записывающие слои чередовались

с неактивными разделительными слоями, образованными субстратом. Для склеивания использовался клей UV-69. Отверждение клея производилось UV светом.

Каждый из оптических дисков, полученных согласно примерам 1-13, помещался на вращающийся столик, затем вращался со скоростью 1800 rpm и подвергался записи фокусированными импульсами с частотой 1 MHz, получаемыми от полупроводникового лазера с длиной волны 830 nm или 650 nm. Энергия записи составляла 30-60 mJ/cm². Для сравнения использовался стандартный диск CD-R of the firm TDK, на котором производится аблятивная запись и считывание по изменению коэффициента отражения. Физико-химические изменения слоя после записи наблюдались с помощью оптического микроскопа.

При этом было установлено, что на испытанных образцах в местах, подвергнутых действию лазерного излучения, произошло обесцвечивание красителя, в результате чего на образцах по примерам 1-10 и соответствующих образцах по примерам 12 и 13 центры записи информации не флуоресцировали, а фон флуоресцировал. На образцах по примеру 11 и соответствующих образцах по примерам 12 и 13 центры записи информации флуоресцировали, а фон не флуоресцировал. Изменения геометрической структуры записывающего слоя при этом не наблюдалось. В случае стандартного диска CD-R в указанных условиях произошла аблятивная запись в виде термоперфорации. Отношение сигнал/шум на испытанных образцах превыняло наблюдавшееся на диске CD-R и составляло 4-6.

Таким образом, проведенные испытания полученных образцов показали, что они обладают достаточной чувствительностью к записываемому лазерному излучению видимого и инфракрасного диапазона, обеспечивают высокую скорость и плотность фототермической записи и пригодны для записи и воспроизведения информации с флуоресцентным считыванием на существующих drivers при внесении в них незначительных конструктивных изменений.

What is claimed is.

1. Dye-in-polymer (DIP) medium for the recording layer of write-once-read-many (WORM) optical disks with fluorescent reading, заключающая в себе
 - флуоресцирующий краситель, способный поглощать записываемое излучение лазера,
 - соединение, способное генерировать свободные радикалы в результате разложения под действием тепла, выделяющегося при абсорбции лазерного излучения флуоресцирующим красителем и
 - пленкообразующий полимер, обладающий высокой прозрачностью, низкой теплопроводностью и обеспечивающий необходимый квантовый выход флуоресценции красителя.
2. DIP medium for the recording layer согласно пункту 1, отличающаяся тем, что флуоресцирующий краситель для нее выбирается из соединений, относящихся к

xanthene dyes of the eosine and rhodamine groups, acridine, oxazine, azine, perylene, violanthrone, cyanine, phthalocyanine dyes, indigoide colors and porphyrins.
Содержание флуоресцирующего красителя в слое составляет 0,1-10%.

3. DIP medium for the recording layer согласно пункту 1, отличающаяся тем, что соединение, генерирующее свободные радикалы, выбирается из azo and diazo compounds such as azo-bisisobutyronitrile, p-bromobenzene diazohydroxide, triphenylmethylazobenzene and diazobenzoyl, nitrosoacetanilide and its derivatives, peroxides such as benzoyl peroxide and its derivatives, tert-dibutyl peroxide etc.
Содержание в записывающем слое соединений, генерирующих свободные радикалы, составляет 0,01-20%.
4. DIP medium for the recording layer согласно пункту 1, отличающаяся тем, что плёнкообразующий полимер выбирается из смол, включающих cellulose esters such as nitrocellulose, cellulose acetate, cellulose acetate butyrate; cellulose ethers such as methyl cellulose, ethyl cellulose, butyl cellulose; vinylic resins such as polyvinyl acetate, polyvinyl butyral, polyvinyl acetal, polyvinyl alcohol and polyvinyl pyrrolidon; acrylic resins such as polymethylmethacrylate, polybutyl acrylate, polymethacrylic acid, polyacryl amid and polyacrylonitrile.
5. DIP medium for the recording layer согласно пункту 1, отличающаяся тем, что в состав записывающего слоя дополнительно вводится нефлуоресцирующий краситель, спектральная область поглощения которого лишь в небольшой степени перекрывается со спектральной областью поглощения и флуоресценции флуоресцирующего красителя, а максимум поглощения расположен вблизи длины волны излучения записывающего лазера.
6. DIP medium for the recording layer согласно пункту 1, отличающаяся тем, что в состав записывающего слоя дополнительно вводится нефлуоресцирующий краситель, спектральная область поглощения которого перекрывается со спектральной областью поглощения и/или флуоресценции флуоресцирующего красителя.
7. Метод изготовления однослойного оптического диска типа WORM, состоящий в том, что соединения согласно пункту 1 растворяются в органическом растворителе, который выбирается from alcohols, ketones, amides, sulfoxides, ethers, esters, halogenated aliphatic hydrocarbons or aromatic solvents, или вводятся в него в виде микрокапсул размером не более 0,2 мкм, приготовленных известными методами, и затем полученная композиция наносится методом spin coating, roller coating, or dip coating на поверхность субстрата, представляющего собой стеклянный, поликарбонатный, полиметилметакрилатный или полиэтилентерефталатный диск.

8. Метод изготовления однослойного оптического диска типа WORM, состоящий в том, что записывающий слой наносится двумя полуслоями, из которых нижний полуслой содержит флуоресцирующий краситель, а верхний полуслой содержит вещество, генерирующее свободные радикалы при повышенной температуре.

9. Метод изготовления однослойного оптического диска типа WORM, состоящий в том, что записывающий слой наносится двумя полуслоями, из которых нижний полуслой содержит вещество, генерирующее свободные радикалы при повышенной температуре, а верхний полуслой содержит флуоресцирующий краситель.

10. Метод изготовления многослойного оптического диска типа WORM, состоящий в том, что однослойные диски, полученные согласно пунктам 7-9, последовательно приклеиваются один к другому с образованием многослойной системы, включающей два и более записывающих слоя, в которой записывающие слои чередуются с разделительными слоями, образованными субстратом.

06E15D-1553309

THIS PAGE BLANK (USPTO)